

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. Januar 2003 (30.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/008510 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09D 17/00**,  
11/00

[DE/DE]; Waldstrasse 20, 64297 Darmstadt-Eberstadt (DE). **MÜLLER, Michael** [DE/DE]; Erlesring 28, 65795 Hattersheim-Okriftel (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07794

(74) Anwalt: **HÜTTER, Klaus**; Clariant Service GmbH, Patente, Marken, Lizizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Juli 2002 (12.07.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, CZ, IN, JP, KR, MX, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
101 35 140.2 19. Juli 2001 (19.07.2001) DE

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HARZ, Andreas** [DE/DE]; Hofheimer Strasse 2a, 65824 Schwalbach (DE). **MENZEL, Heidemarie** [DE/DE]; Gluckstrasse 24, 65812 Bad Soden (DE). **MACHOLDT, Hans-Tobias**



(54) Title: PIGMENT DISPERSIONS BASED ON WATER AND ACRYLATE



(54) Bezeichnung: WASSERBASIERENDE PIGMENTDISPERSIONEN AUF ACRYLATBASIS

**WO 03/008510 A1**

(57) **Abstract:** The invention relates to an aqueous pigment preparation containing an organic and/or inorganic pigment dispersed in an acrylate resin solution and a dispersion agent. The preparation is characterised in that the acrylate resin is a copolymer consisting essentially of between 50 and 80 mol % of monoalkenyl aromatic compounds and between 20 and 50 mol % of acrylates, and has an average molar mass M<sub>v</sub> of between 1,000 and 50,000 g/mol, and in that the dispersion agent is a compound of formula (I): R - O - (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub> - CH<sub>2</sub> - COOM, wherein R is a C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> alkyl radical or a C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> alkenyl radical, m is a number between 1 and 15, and M is a monovalent cation.

(57) **Zusammenfassung:** Wässrige Pigmentpräparation, enthaltend ein in einer Acrylatharzlösung und Dispergierhilfsmittel dispergiertes organisches und/oder anorganisches Pigment, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylatharz ein Copolymer, bestehend im wesentlichen aus 50 bis 80 Mol-% Monoalkenylaromaten und 20 bis 50 Mol-% Acrylaten, ist und eine mittlere Molmasse M<sub>v</sub> zwischen 1000 und 50.000 g/mol hat, und dass das Dispergierhilfsmittel eine Verbindung der Formel (I): R - O - (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub> - CH<sub>2</sub> - COOM, ist, worin R ein C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylrest oder ein C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylrest, m eine Zahl von 1 bis 15 und M ein einwertiges Kation bedeutet.

## Beschreibung

### Wasserbasierende Pigmentdispersionen auf Acrylatbasis

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wasserbasierende Pigmentpräparationen, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien sowie Aufzeichnungsflüssigkeiten, insbesondere für das Tintenstrahl- oder Ink-Jet-Verfahren, sowie elektrophotographische Toner, Pulverlacke und Farbfilter.

10 Beim Tintenstrahl- oder Ink-Jet-Verfahren handelt es sich um ein berührungsloses Druckverfahren, bei dem Tröpfchen der Aufzeichnungsflüssigkeit aus einer oder mehreren Düsen auf das zu bedruckende Substrat gelenkt werden. Um Drucke hoher Schärfe und guter Auflösung zu erhalten, müssen die

15 Aufzeichnungsflüssigkeiten sowie die darin enthaltenen Farbmittel hohen Anforderungen genügen, insbesondere im Hinblick auf Reinheit, Partikelfeinheit, Lagerstabilität, Viskosität, Oberflächenspannung und Leitfähigkeit. Insbesondere werden sehr hohe Anforderungen an die Farbstärke, Farbton, Brillanz und Echtheitseigenschaften, wie beispielsweise Lichtechnik, Wasserechtheit und Reibechtheit gestellt. Eine hohe Lichtechnik ist insbesondere von großer Bedeutung für Ink-Jet-Anwendungen in Außenbereichen und bei der Herstellung von Ink-Jet-Drucken mit photographischer Qualität.

20 Die Entwicklung von Farbstoffen, welche die gewünschte Kombination von Farbton, Brillanz, Farbstärke, Lichtechnik und Wasserechtheit aufweisen, hat sich bisher als sehr schwierig erwiesen, so dass pigmentierte Tinten auf zunehmendes Interesse stoßen.

25 Bislang bekannte pigmentierte Ink-Jet-Präparationen erfüllen oftmals nicht die von der Ink-Jet-Industrie gestellten Anforderungen, da sie Defizite in der Feinverteilung, der Temperatur- und Lagerstabilität sowie oftmals auch ein Mangel an Verdrückbarkeit, insbesondere bei Thermodruckern, aufweisen.

Ein wichtiges Qualitätskriterium einer Ink-Jet-Präparation ist ihre Flockulationsbeständigkeit. Um die Düsen nicht zu verstopfen, müssen die Pigmentpartikel kleiner als 0,5 µm, vorzugsweise kleiner als 0,1 µm, sein. Außerdem muss Kristallwachstum oder eine Agglomeration der Teilchen wirksam

5 verhindert werden. Dies geschieht meist durch bestimmte Dispergierhilfsmittel.

Beim Verdrucken einer Ink-Jet-Tinte fließt diese mit hoher Geschwindigkeit durch die Düsen. Durch Scherung und Temperatureinfluss wird oftmals das stabilisierende Dispergierhilfsmittel von der Pigmentoberfläche entfernt. Das Pigment flockuliert und verstopft die Druckerdüsen. Ein weiteres Qualitätsmerkmal

10 einer Ink-Jet-Tinte ist ihre Lagerstabilität, d.h. während der Lagerung dürfen die Pigmentteilchen nicht zu größeren Partikeln agglomerieren.

Es bestand daher die Aufgabe, Pigmentpräparationen zur Verfügung zu stellen, die die vorstehend genannten Anforderungen hinsichtlich Feinverteilung,

15 Temperatur- und Lagerstabilität, Verdruckbarkeit und der Coloristik erfüllen.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, dass das Pigment in einem speziellen, nachstehend definierten wasserlöslichen Acrylatharz in Kombination mit einem speziellen Dispergierhilfsmittel dispergiert wird. Bei der

20 alleinigen Verwendung des Acrylatharzes erhält man vorzüglich lagerbeständige Pigmentpräparationen, jedoch ist keine ausreichende Verdruckbarkeit der Tinten gegeben. Auch die Verwendung anderer Dispergierhilfsmittel in Kombination mit dem Acrylatharz führt nicht zu verdruckbaren und lagerbeständigen

Pigmentpräparationen. Das Zusetzen des erfindungsgemäßen

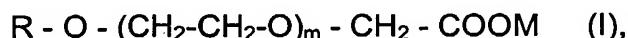
25 Dispergierhilfsmittels führt zu einer schlechteren Löslichkeit des Acrylatharzes in der Flüssigkeit, so dass das Adsorptionsgleichgewicht des Harzes positiv zur Oberfläche des Pigmentes begünstigt wird. Dies verhindert ein Abscheren der Additive, bei hoher Fliessgeschwindigkeit in den feinen Düsen des Druckers, von der Pigmentoberfläche.

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine wässrige Pigmentpräparation, enthaltend ein in einer Acrylatharzlösung und Dispergierhilfsmittel dispergiertes

organisches und/oder anorganisches Pigment, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylatharz ein Copolymer, bestehend im wesentlichen aus 50 bis 80 Mol-% Monoalkenylaromaten und 20 bis 50 Mol-% Acrylaten, ist und eine mittlere Molmasse  $M_v$  zwischen 1000 und 50.000 g/mol hat, und dass das

5 Dispergierhilfsmittel eine Verbindung der Formel (I) ist



worin

10 R ein  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkylrest oder ein  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkenylrest,  
m eine Zahl von 1 bis 15 und  
M ein einwertiges Kation bedeutet.

Unter Monoalkenylaromaten werden insbesondere Monomere aus der Gruppe  
15 Styrol,  $\alpha$ -Methyl-styrol, Vinyltoluol, tert.-Butyl-styrol, o-Chlor-styrol, sowie  
Gemische davon, verstanden.

Unter Acrylaten werden Monomere aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure sowie Ester der Acryl- oder Methacrylsäure verstanden. Beispiele sind:  
20 Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isopropyl-methacrylat, Isobutyl-methacrylat, n-Amyl-methacrylat, n-Hexyl-methacrylat, Iso-amyl-methacrylat, 2-Hydroxyethyl-methacrylat, 2-Hydroxypropyl-methacrylat, N,N-Dimethylaminoethyl-methacrylat, N,N-Diethylaminoethyl-methacrylat, t-Butylaminoethyl-methacrylat, 2-Sulfoethyl-methacrylat, Trifluorethyl-methacrylat, Glycidyl-methacrylat, Benzyl-methacrylat, Allyl-methacrylat,  
25 2-n-Butoxyethyl-methacrylat, 2-Chlorethyl-methacrylat, sec-Butyl-methacrylat, tert.-Butyl-methacrylat, 2-Ethylbutyl-methacrylat, Cinnamyl-methacrylat, Crotyl-methacrylat, Cyclohexyl-methacrylat, Cyclopentyl-methacrylat, 2-Ethoxyethyl-methacrylat, Furfuryl-methacrylat, Hexafluorisopropyl-methacrylat, Methallyl-methacrylat, 3-Methoxybutyl-methacrylat, 2-Methoxybutyl-methacrylat, 2-Nitro-2-methylpropyl-methacrylat, n-Octylmethacrylat, 2-Ethylhexyl-methacrylat,

2-Phenoxyethyl-methacrylat, 2-Phenylethyl-methacrylat, Phenyl-methacrylat, Propargyl-methacrylat, Tetrahydrofurfuryl-methacrylat und Tetrahydropyranyl-methacrylat, sowie die entsprechenden Ester der Acrylsäure.

5 Das Acrylatharz besteht vorzugsweise aus 60 bis 70 Mol-% Monoalkenylaromaten und 30 bis 40 Mol-% Acrylaten. Besonders bevorzugt sind Acrylatharze aus den Monomeren Styrol und (Meth)acrylsäure.

Die mittlere Molmasse  $M_v$ , bestimmt durch Gelpermeationschromatographie,

10 beträgt vorzugsweise 5000 bis 25000 g/mol. Die erfindungsgemäß verwendeten Acrylatharze haben bevorzugt eine Säurezahl zwischen 110 und 250, insbesondere zwischen 190 und 220 mg KOH/g Acrylatharz; weiterhin bevorzugt eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von 40 bis 140°C, bevorzugt 50 bis 140°C, z.B. 110 bis 140°C;

15 weiterhin bevorzugt eine Polydispersität von 1,5 bis 3,5, bevorzugt 1,5 bis 2,5, insbesondere von 2,0 bis 2,4; weiterhin bevorzugt eine Dichte bei 25°C von 1,05 bis 1,3 g/cm<sup>3</sup>; insbesondere von 1,1 bis 1,2 g/cm<sup>3</sup>; weiterhin bevorzugt einen Schmelzbereich von 120 bis 160°C.

20 Das Acrylatharz wird zweckmäßigerverweise in alkalisch wässriger Lösung oder ammoniakalischer Lösung eingesetzt, vorzugsweise als 1 bis 35 gew.-%ige, insbesondere 5 bis 30 gew.-%ige, Lösung.

25 Die vorstehend beschriebenen Acrylatharze können gemäß US 4,529,787 hergestellt werden.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Acrylatharz kann geringe Mengen, wie z.B. 0,5 bis 2 Mol-%, einer zur Polymerisation befähigten oberflächenaktiven Verbindung 30 im Copolymer enthalten.

Das Dispergierhilfsmittel der Formel (I) ist vorzugsweise eine Verbindung, worin R C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl bedeutet, insbesondere C<sub>13</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl oder C<sub>13</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl.

Die Zahl m ist vorzugsweise 1 bis 10.

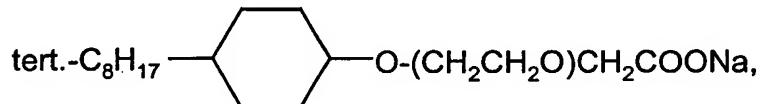
5 Das einwertige Kation M ist vorzugsweise Wasserstoff, ein Alkalimetall, insbesondere Na oder K, oder Ammonium.

Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind:

(C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>)-Alkyl-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>9,5</sub>-CH<sub>2</sub>COONa,

C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)CH<sub>2</sub>COONa,

10 C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)CH<sub>2</sub>COONa,



C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>-CH<sub>2</sub>COONa,

C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)-CH<sub>2</sub>COONa.

Derartige Verbindungen sind aus CH-A-324 665 und CH-A-283 986 bekannt.

15

Als organische Pigmente kommen insbesondere Monoazo-, Disazo-, verlackte Azo-, β-Naphthol-, Naphthol AS-, Benzimidazolon-, Disazokondensations-, Azo-Metallkomplex-Pigmente und polycyclische Pigmente wie zum Beispiel Phthalocyanin-, Chinacridon-, Perylen-, Perinon-, Thiazinindigo-, Thioindigo-,

20 Anthanthron-, Anthrachinon-, Flavanthron-, Indanthron-, Isoviolanthron-, Pyranthron-, Dioxazin-, Chinophtalon-, Isoindolinon-, Isoindolin- und Diketopyrrolopyrrol-Pigmente oder Ruße in Betracht.

25 Als anorganische Pigmente kommen beispielsweise Titandioxide, Zinksulfide, Eisenoxide, Chromoxide, Ultramarin, Nickel- oder Chromantimontitanoxide, Cobaltoxide und Bismutvanadate in Betracht.

30 Die verwendeten Pigmente sollten möglichst feinteilig sein, wobei bevorzugt 95 % und besonders bevorzugt 99 % der Pigmentpartikel eine Teilchengröße ≤ 500 nm besitzen. Die mittlere Teilchengröße liegt vorzugsweise bei einem Wert < 200 nm.

In Abhängigkeit vom verwendeten Pigment kann sich die Morphologie der Pigmentteilchen sehr stark unterscheiden, und dementsprechend kann auch das Viskositätsverhalten der Pigmentpräparationen, in Abhängigkeit von der

5 Teilchenform, sehr unterschiedlich sein. Um ein günstiges Viskositätsverhalten der Präparationen zu erhalten, sollten die Teilchen bevorzugt eine wurfelformige oder kugelformige Gestalt besitzen. Bevorzugt werden gereinigte Pigmente eingesetzt.

Als Auswahl besonders bevorzugter organischer Pigmente sind dabei Rußpigmente, wie z.B. Gas- oder Furnacerue; Monoazo-, Disazo- und Benzimidazolonpigmente, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment

10 Yellow 17, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 213, Pigment Red 57:1, Pigment Red 146, Pigment Red 176, Pigment Red 184, Pigment Red 185 oder Pigment Red 269; Phthalocyaninpigmente, insbesondere die Colour Index

15 Pigmente Pigment Blue 15, Pigment Blue 15:3 oder Pigment Blue 15:4 und Chinacridonpigmente, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Red 122 oder Pigment Violet 19 zu nennen.

Das Gewichtsverhältnis zwischen dem Pigment und dem Acrylatharz beträgt

20 vorzugsweise 1: 0,05 bis 1:1, insbesondere 1: 0,2 bis 1: 0,5.

Das Verhältnis von Pigment und Dispergiermittel der Formel (I) ist bevorzugt 1:0,05 bis 1:1 insbesondere 1: 0,2 bis 1:0,5.

Bevorzugte Pigmentpräparationen bestehen aus

25 a) 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%, Pigment,  
b) 0,25 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, des Acrylatharzes,  
c) 1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, einer Verbindung der  
Formel (I),  
d) 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% Wasser,  
30 e) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, eines organischen  
Losemittels,

- f) 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 9 Gew.-%, einer hydrotropen Substanz,
- g) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 9,5 Gew.-%, weiterer üblicher Zusatzstoffe,

5 jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentpräparation.

Bei den in den vorstehend beschriebenen Pigmentpräparationen enthaltenen Lösungsmitteln kann es sich um ein organisches Lösungsmittel oder um ein Gemisch derartiger Lösungsmittel handeln. Geeignete Lösungsmittel sind

10 beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole, deren Ether und Ester, z.B. Alkanole, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol; zwei- oder dreiwertige Alkohole, insbesondere mit 2 bis 5 C-Atomen, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol,

15 Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol; niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykolmono-methyl-, -ethyl- oder -butyl-ether, Triethylenglykol-mono-methyl- oder -ethyl-ether; Ketone und Ketonalkohole wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon,

20 Methylpentylketon, Cyclopantan, Cyclohexanon, Diacetonalkohol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Toluol und n-Hexan.

Zur Herstellung der Pigmentpräparationen benutztes Wasser wird vorzugsweise in  
25 Form von destilliertem oder entsalztem Wasser eingesetzt.

Als hydrotrope Verbindungen, die gegebenenfalls auch als Lösungsmittel dienen, können beispielsweise Formamid, Harnstoff, Tetramethylharnstoff,  $\epsilon$ -Caprolactam, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Butylglykol,  
30 Methylcellosolve, Glycerin, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Diethyl-2-imidazolidinon, Thiodiglykol, Natrium-Benzolsulfonat, Na-Xyloolsulfonat, Na-Toluolsulfonat,

Natrium-Cumolsulfonat, Na-Dodecylsulfonat, Na-Benzoat, Na-Salicylat oder Natrium-Butylmonoglykolsulfat eingesetzt werden.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen noch übliche

5 Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Konservierungsmittel, kationische, anionische oder nichtionogene oberflächenaktive Substanzen (Tenside und Netzmittel), sowie Mittel zur Regulierung der Viskosität, z.B. Polyvinylalkohol, Cellulosederivate, oder wasserlösliche natürliche oder künstliche Harze als Filmbildner bzw. Bindemittel zur Erhöhung der Haft- und Abriebfestigkeit.

10

Amine, wie z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethyl-ethanolamin oder Diisopropylamin, dienen hauptsächlich zur Erhöhung des pH-Wertes der Pigmentpräparation, insbesondere Ink-Jet-Tinte. Sie sind normalerweise zu 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% in der

15 Pigmentpräparation und der daraus hergestellten Ink-Jet-Tinte, vorhanden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung solcher Pigmentpräparationen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Pigment in der Acrylatharzlösung und dem Dispergierhilfsmittel der Formel (I) mit Hilfe eines

20 Dispergieraggregates, vorzugsweise einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von über 12 m/s betrieben wird und unter Einwirkung von nichtmetallischen Mahlkörpern vom Durchmesser kleiner oder gleich 1 mm, in Gegenwart von Wasser fein verteilt. Die übrigen Zusatzstoffe können bei der Feinverteilung zugegen sein und/oder anschließend zugegeben

25 werden. Das Acrylatharz wird zweckmäßigerweise als wässrige Lösung, wie vorstehend beschrieben, eingesetzt.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen als Farbmittel für Tinten, insbesondere Ink-Jet-Tinten,

30 elektrophotographische Toner, insbesondere Polymerisationstoner, Pulverlacke und Farbfilter.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen sind geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertonern (auch Ein- oder Zweikomponentenentwickler genannt) Magnettonern, Flüssigtonern, Polymerisationstonern, sowie weiteren

5    Spezialtonern.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions-, Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethan, einzelne oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltstoffe, 10 wie Ladungssteuerungsmittel, Wachse, oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein zugesetzt werden können.

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Präparationen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen 15 aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlacke werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden 20 Anwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethan, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und 25 Dicarbonsäuren.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Präparationen auch geeignet als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie für die substraktive Farberzeugung.

Unter Ink-Jet-Tinten versteht man sowohl Tinten auf wässriger (einschließlich Mikroemulsionstinten) und nicht-wässriger ("solvent-based") Basis, sowie solche Tinten, die nach dem Hot-melt-Verfahren arbeiten.

- 5 Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler). Tinten auf nichtwässriger Basis enthalten im wesentlichen organische Lösemittel und ggf. eine hydrotrope Substanz.
- 10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Ink-Jet-Aufzeichnungsflüssigkeiten, die im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit, enthalten.  
Mikroemulsionstinten bestehen im wesentlichen aus 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organischem Lösungsmittel und/oder hydrotropen Verbindung.
- 15 "Solvent based" Ink-Jet-Tinten bestehen im wesentlichen aus 0,5 bis 15 Gew.-% der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation, 85 bis 94,5 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels und/oder hydrotroper Verbindung. Trägermaterialien für "Solvent based" Ink-Jet-Tinten können Polyolefine, Natur- und Synthesekautschuk, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymerisate, Polyvinylbutyrate, Wachs/Latex-Systeme oder Kombinationen davon, sein, die in 20 dem "solvent" löslich sind.
- 25 Hot-Melt-Tinten basieren überwiegend auf organischen Verbindungen, wie Wachse, Fettsäuren, Fettalkohole oder Sulfonamide, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Gegenstand der Erfindung ist auch eine 30 Hot-Melt Ink-Jet-Tinte, bestehend im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs, 1 bis 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation, 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöscher"), 0 bis 5 Gew.-%

Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans.

5

Die erfindungsgemäßen Ink-Jet-Tinten können hergestellt werden, indem die erfindungsgemäße Pigmentpräparation in das Mikroemulsionsmedium oder in das wässrige oder nicht-wässrige Medium oder in das Wachs zur Herstellung einer Hot-Melt Ink-Jet-Tinte eindispersiert wird.

10

Die Erfindung betrifft weiterhin einen Satz von Pigmentpräparationen, der mindestens je eine Farbmittelpräparation der Farben Schwarz, Cyan, Magenta und Gelb enthält und der dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens eine der Präparationen der erfindungsgemäßen Präparation entspricht.

15

Bevorzugt ist dabei ein Satz von Pigmentpräparationen, dessen schwarze Präparation Ruß als Farbmittel enthält, insbesondere einen Gas- oder Furnaceruß; dessen Cyan-Präparation ein Pigment aus der Gruppe der Phthalocyaninpigmente enthält, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Blue 15, Pigment Blue 15:3 oder Pigment Blue 15:4; dessen Magenta-Dispersion ein Pigment aus der Gruppe der Chinacridone enthält, vorzugsweise Colour Index Pigment Red 122 oder Colour Index Pigment Violet 19, oder aus der Gruppe der Monoazo-, Disazo-, Isoindolin- oder Benzimidazolonpigmente enthält, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Red 57:1, Pigment Red 146, Pigment Red 176, Pigment Red 184, Pigment Red 185 oder Pigment Red 269; und dessen Gelb-Präparation bevorzugt ein Pigment aus der Gruppe der Monoazo-, Disazo-, Isoindolin- oder Benzimidazolonpigmente enthält, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 180 oder Pigment Yellow 213.

Die Erfindung betrifft weiterhin einen Satz von Drucktinten, der wenigstens je eine Drucktinte der Farben Schwarz, Cyan, Magenta und Gelb enthält und des weiteren dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens eine der Drucktinten die erfindungsgemäße Pigmentpräparation in verdünnter oder unverdünnter Form mit 5 oder ohne weitere Zusatzstoffe enthält.

Außer zum Bedrucken von Papier, natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, Folien oder Kunststoffen, können Ink-Jet-Tinten auch auf Glas, Keramik, Beton u. ä. eingesetzt werden.

10

### Beispiele

In den nachstehenden Beispielen wird für die Acrylatlösung ein Acrylatharz 15 verwendet, das durch folgende Merkmale gekennzeichnet ist:

Copolymer aus 60 - 70 Mol-% Monostyrol, 30 - 40 Mol-% Acrylsäure.

Spezif. Masse: 1150 kg/m<sup>3</sup>

Säurezahl: 214

Glasübergangstemperatur: 128°C

20 Molmasse: 17 250 g/mol

Schmelzbereich: 140-150°C

Polydispersität: 2,3

Die Acrylatlösung selbst besteht aus 25 Gew.-% des Acrylats, 3,9 Gew.-% NaOH

25 und 71,9 Gew.-% Wasser.

#### Beispiel 1 Pigmentpräparation mit Pigment Blue 15:3 für Ink-Jet-Tinten

20 Teile C.I. Pigment Blue 15:3

30 25 Teile Acrylatlösung

5 Teile Dispergiermittel: R-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>9,5</sub>-CH<sub>2</sub>COONa mit R = C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkyl

15 Teile Propylenglykol

0,2 Teile Konservierungsmittel

und 34,8 Teile Wasser werden mit einem Dissolver homogenisiert.

Im Anschluss wird die Suspension mit einer Rührwerkskugelmühle (Typ Drais PML) mit Zirkonmischoxidmahlkörpern, Durchmesser 0,3 - 0,4 mm, gemahlen.

5 Die erhaltene Pigmentpräparation wird mit Wasser auf 20 % Pigmentgehalt eingestellt.

Die Pigmentpräparation besitzt eine ausgezeichnete Fliessfähigkeit, Viskositätsstabilität und eine einwandfreie Flockulationsstabilität bei Lagerung über einen Monat bei Raumtemperatur und 60°C. Wässrige Verdünnungen

10 dieses Pigmentkonzentrates von 3 % sind ebenfalls flockungsstabil.

#### Beispiel 2 Pigmentpräparation mit Pigment Red 122 für Ink-Jet-Tinten

Eine Präparation, enthaltend

15 20 Teile C.I. Pigment Red 122

10 Teile Acrylatlösung

3 Teile Dispergiermittel: R-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>9,5</sub>-CH<sub>2</sub>COONa mit R = C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkyl

15 Teile Propylenglykol

0,2 Teile Konservierungsmittel

20 51,8 Teile Wasser

wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

#### Beispiel 3 Pigmentpräparation mit Pigment Yellow 155 für Ink-Jet-Tinten

25 Eine Präparation, enthaltend

20 Teile C.I. Pigment Yellow 155

25 Teile Acrylatlösung

5 Teile Dispergiermittel: R-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>9,5</sub>-CH<sub>2</sub>COONa mit R = C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkyl

15 Teile Propylenglykol

30 0,2 Teile Konservierungsmittel

34,8 % Wasser

wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

**Beispiel 4    Pigmentpräparation mit Pigment Yellow 180 für Ink-Jet-Tinten**

Eine Präparation, enthaltend

20 Teile C.I. Pigment Yellow 180

5    25 Teile Acrylatlösung

      5 Teile Dispergiermittel:  $C_{18}H_{35}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_2COONa$

      15 Teile Propylenglykol

      0,2 Teile Konservierungsmittel

      34,8 Teile Wasser

10    wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

**Beispiel 5    Pigmentpräparation mit Pigment Yellow 74 für Ink-Jet-Tinten**

Eine Präparation, enthaltend

15    20 Teile C.I. Pigment Yellow 74

      25 Teile Acrylatlösung

      5 Teile Dispergiermittel:  $C_{18}H_{35}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_2COONa$

      15 Teile Propylenglykol

      0,2 Teile Konservierungsmittel

20    34,8 Teile Wasser

      wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

**Beispiel 6    Pigmentpräparation mit Pigment Yellow 151 für Ink-Jet-Tinten**

25    Eine Präparation, enthaltend

      20 Teile C.I. Pigment Yellow 151

      25 Teile Acrylatlösung

      5 Teile Dispergiermittel:  $C_{18}H_{35}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_2COONa$

      15 Teile Propylenglykol

30    0,2 Teile Konservierungsmittel

      34,8 Teile Wasser

      wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

**Beispiel 7    Pigmentpräparation mit Pigment Yellow 151 für Ink-Jet-Tinten**

Eine Präparation, enthaltend

20 Teile PV-Echtgelb H2G

5    25 Teile Acrylatlösung

    3 Teile Dispergiermittel:  $C_{18}H_{35}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_2COONa$

    15 Teile Propylenglykol

    0,2 Teile Konservierungsmittel

    36,8 Teile Wasser

10    wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

**Beispiel 8    Pigmentpräparation mit Pigment Black 7 für Ink-Jet-Tinten**

Eine Präparation, enthaltend

15    20 Teile Pigment Black 7

    25 Teile Acrylatlösung

    7 Teile Dispergiermittel:  $C_{18}H_{35}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_2COONa$

    15 Teile Propylenglykol

    0,2 Teile Konservierungsmittel

20    39,8 Teile Wasser

    wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

**Beispiel 9    Pigmentpräparation mit Pigment Black 7 für Ink-Jet-Tinten**

25    Eine Präparation, enthaltend

    20 Teile Pigment Black 7

    25 Teile Acrylatlösung

    15 Teile Propylenglykol

    7 Teile Dispergiermittel:  $C_{18}H_{35}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_2COONa$

30    0,2 Teile Konservierungsmittel

    32,8 Teile Wasser

    wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

Die in den vorstehenden Beispielen hergestellten Pigmentpräparationen sind hervorragend als Ink-Jet-Tinten geeignet. Die Viskosität bleibt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 4-wöchiger Lagerung bei 60°C stabil. Die Korngrößenverteilung der Pigmentpartikel ist auch bei Lagerung und thermischer Belastung stabil. Bei den Ink-Jet-Tinten kommt es zu keiner Flockulation der Pigmentteilchen oder zum Verstopfen der Düsen.

**Patentansprüche**

1. Wässrige Pigmentpräparation, enthaltend ein in einer Acrylatharzlösung und Dispergierhilfsmittel dispergiertes organisches und/oder anorganisches

5 Pigment, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylatharz ein Copolymer, bestehend im wesentlichen aus 50 bis 80 Mol-% Monoalkenylaromaten und 20 bis 50 Mol-% Acrylaten, ist und eine mittlere Molmasse  $M_v$  zwischen 1000 und 50.000 g/mol hat, und dass das Dispergierhilfsmittel eine Verbindung der Formel (I) ist

10  $R - O - (CH_2 - CH_2 - O)_m - CH_2 - COOM \quad (I),$

worin

R ein  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkylrest oder ein  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkenylrest,

m eine Zahl von 1 bis 15 und

M ein einwertiges Kation bedeutet.

15

2. Pigmentpräparation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylatharz ein Copolymer aus 60 bis 70 Mol-% Monoalkenylaromaten und 30 bis 40 Mol-% Acrylaten ist.

20 3. Pigmentpräparation nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylat ein Monomer aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Ester der Acrylsäure und Ester der Methacrylsäure ist.

25 4. Pigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylat ein Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isopropyl-(meth)acrylat, Isobutyl-(meth)acrylat, n-Amyl-(meth)acrylat, n-Hexyl-(meth)acrylat, Iso-amyl-(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl-(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl-(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl-(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl-(meth)acrylat, t-Butylaminoethyl-(meth)acrylat, 2-Sulfoethyl-(meth)acrylat, Trifluorethyl-(meth)acrylat, Glycidyl-(meth)acrylat, Benzyl-(meth)acrylat, Allyl-(meth)acrylat, 2-n-Butoxyethyl-(meth)acrylat, 2-Chlorethyl-(meth)acrylat, sec-

Butyl-(meth)acrylat, tert.-Butyl-(meth)acrylat, 2-Ethylbutyl-(meth)acrylat, Cinnamyl-(meth)acrylat, Crotyl-(meth)acrylat, Cyclohexyl-(meth)acrylat, Cyclopentyl-(meth)acrylat, 2-Ethoxyethyl-(meth)acrylat, Furfuryl-(meth)acrylat,

Hexafluorisopropyl-(meth)acrylat, Methallyl-(meth)acrylat, 3-Methoxybutyl-

5 (meth)acrylat, 2-Methoxybutyl-(meth)acrylat, 2-Nitro-2-methylpropyl-(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl-(meth)acrylat, 2-Phenoxyethyl-(meth)acrylat, 2-Phenylethyl-(meth)acrylat, Phenyl-(meth)acrylat, Propargyl-(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl-(meth)acrylat, Tetrahydropyranyl-(meth)acrylat oder eine Kombination davon ist.

10

5. Pigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Monoalkenylaromat ein Monomer aus der Gruppe Styrol,  $\alpha$ -Methyl-styrol, Vinyltoluol, tert.-Butyl-styrol, o-Chlor-styrol oder eine Kombination davon ist.

15

6. Pigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylatharz aus den Monomeren Styrol und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure besteht.

20

7. Pigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Pigment ein Monoazo-, Disazo-, verlacktes Azo-,  $\beta$ -Naphthol-, Naphthol AS-, Benzimidazolon-, Disazokondensations-, Azo-Metallkomplex-Pigment oder ein polycyclisches Pigment, insbesondere ein Phthalocyanin-, Chinacridon-, Perylen-, Perinon-, Thiazinindigo-, Thioindigo-, Anthanthron-, Anthrachinon-, Flavanthron-, Indanthron-, Isoviolanthron-, Pyranthron-, Dioxazin-, Chinophthalon-, Isoindolinon-, Isoindolin- oder Diketopyrrolopyrrol-Pigment oder ein Ruß ist.

25

30

8. Pigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis zwischen dem Pigment und dem Acrylatharz 1: 0,05 bis 1:1; insbesondere 1: 0,2 bis 1: 0,5, beträgt.

9. Pigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,

bestehend aus

a) 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%, Pigment,

b) 0,25 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, des Acrylatharzes,

5 c) 1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, einer Verbindung der Formel (I),

d) 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% Wasser,

e) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, eines organischen Lösemittels,

10 f) 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 9 Gew.-%, einer hydrotropen Substanz,

g) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 9,5 Gew.-%, weiterer üblicher Zusatzstoffe,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentpräparation.

15

10. Verfahren zur Herstellung von Pigmentpräparationen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das Pigment in der Acrylatharzlösung und dem Dispergierhilfsmittel der Formel (I) mit Hilfe eines Dispergieraggregates, vorzugsweise einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von über 12 m/s betrieben wird und unter Einwirkung von nichtmetallischen Mahlkörpern vom Durchmesser kleiner oder gleich 1 mm, fein verteilt.

25 11. Verwendung einer Pigmentpräparation nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Farbmittel für Drucktinten, insbesondere für Ink-Jet-Tinten, elektrophotographische Toner, insbesondere Polymerisationstoner, Pulverlacke und Farbfilter.

30 12. Satz von Farbmittelpräparationen, der mindestens je eine Farbmittelpräparation der Farben Schwarz, Cyan, Magenta und Gelb enthält, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Präparationen eine wässrige Pigmentpräparation nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 ist.

13. Satz von Farbmittelpräparationen gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass

das Farbmittel der schwarzen Farbmittelpräparation ein Ruß, vorzugsweise ein Gas- oder Furnaceruß ist,

5 das Farbmittel der cyan-farbigen Farbmittelpräparation ein Pigment aus der Gruppe der Phthalocyaninpigmente, vorzugsweise Colour Index P. Blue 15, P. Blue 15:3 oder P. Blue 15:4,

das Farbmittel der magenta-farbigen Farbmittelpräparation ein Pigment aus der Gruppe der Chinacridonpigmente, vorzugsweise ein Colour Index P. Red 122 oder

10 P. Violet 19 ist, oder ein Pigment aus der Gruppe der Monoazo-, Disazo-, Isoindolin- oder Benzimidazolonpigmente, vorzugsweise ein Colour Index P. Red 57:1, P. Red 146, P. Red 176, P. Red 184, P. Red 185 oder P. Red 269 ist, und das Farbmittel der gelben Farbmittelpräparation ein Pigment aus der Gruppe der Monoazo-, Disazo-, oder Benzimidazolonpigmente, vorzugsweise Colour Index P.

15 Yellow 17, P. Yellow 74, P. Yellow 83, P. Yellow 97, P. Yellow 120, P. Yellow 128, P. Yellow 139, P. Yellow 151, P. Yellow 155, P. Yellow 180 oder P. Yellow 213 ist.

14. Satz von Farbmittelpräparationen nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die jeweiligen Farbmittelpräparationen Drucktinten,

20 insbesondere Ink-Jet-Tinten, sind.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

NL/EP 02/07794

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C09D17/00 C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C09D C07C C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 349 153 A (ILFORD IMAGING UK LTD) 25 October 2000 (2000-10-25) page 5, paragraph 2 - paragraph 3 page 7, paragraph 2 page 9, paragraph 2 -page 10, paragraph 1 page 12, paragraph 3 -page 13, paragraph 1 ---	1, 3-8, 11-14
A	US 6 099 627 A (AOYAMA SHIGEO ET AL) 8 August 2000 (2000-08-08) column 1, line 4 - line 6 column 1, line 53 - line 64 column 3, line 1 - line 59 column 4, line 4 - line 17 example 5 ---	1, 3, 5-9, 11-14 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

18 December 2002

30/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Matthijssen, J-J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No  
ru/EP 02/07794

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 049 785 A (BASF AG) 21 April 1982 (1982-04-21) page 2, line 6 -page 3, line 9 page 4, line 18 -page 5, line 2 page 6, line 9 - line 23 page 8, line 4 - line 10 page 17, line 28 -page 18, line 11 ---	1-6,8-11
A	EP 0 712 912 A (CANON KK) 22 May 1996 (1996-05-22) page 2, line 7 - line 12 page 6, line 55 -page 7, line 5 page 8, line 3 - line 21 example 7 ---	1,11-14
A	EP 0 716 072 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 12 June 1996 (1996-06-12) page 1, line 3 - line 9 page 1, line 42 - line 54 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07794

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
GB 2349153	A	25-10-2000	NONE		
US 6099627	A	08-08-2000	JP	11130999 A	18-05-1999
EP 0049785	A	21-04-1982	DE	3037989 A1	13-05-1982
			DE	3168166 D1	21-02-1985
			EP	0049785 A2	21-04-1982
			JP	57092056 A	08-06-1982
EP 0712912	A	22-05-1996	JP	8209048 A	13-08-1996
			DE	69527336 D1	14-08-2002
			EP	0712912 A2	22-05-1996
			US	5658376 A	19-08-1997
EP 0716072	A	12-06-1996	DE	4443664 A1	13-06-1996
			DE	59501215 D1	12-02-1998
			EP	0716072 A1	12-06-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

ruT/EP 02/07794

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
**IPK 7 C09D17/00 C09D11/00**

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
**IPK 7 C09D C07C C09B**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**EPO-Internal, WPI Data, PAJ**

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 349 153 A (ILFORD IMAGING UK LTD) 25. Oktober 2000 (2000-10-25) Seite 5, Absatz 2 - Absatz 3 Seite 7, Absatz 2 Seite 9, Absatz 2 - Seite 10, Absatz 1 Seite 12, Absatz 3 - Seite 13, Absatz 1 ---	1, 3-8, 11-14
A	US 6 099 627 A (AOYAMA SHIGEO ET AL) 8. August 2000 (2000-08-08) Spalte 1, Zeile 4 - Zeile 6 Spalte 1, Zeile 53 - Zeile 64 Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 59 Spalte 4, Zeile 4 - Zeile 17 Beispiel 5 ---	1, 3, 5-9, 11-14

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18. Dezember 2002

30/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensleiter

Matthijssen, J-J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/07794

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 049 785 A (BASF AG) 21. April 1982 (1982-04-21) Seite 2, Zeile 6 -Seite 3, Zeile 9 Seite 4, Zeile 18 -Seite 5, Zeile 2 Seite 6, Zeile 9 - Zeile 23 Seite 8, Zeile 4 - Zeile 10 Seite 17, Zeile 28 -Seite 18, Zeile 11 ---	1-6, 8-11
A	EP 0 712 912 A (CANON KK) 22. Mai 1996 (1996-05-22) Seite 2, Zeile 7 - Zeile 12 Seite 6, Zeile 55 -Seite 7, Zeile 5 Seite 8, Zeile 3 - Zeile 21 Beispiel 7 ---	1,11-14
A	EP 0 716 072 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 12. Juni 1996 (1996-06-12) Seite 1, Zeile 3 - Zeile 9 Seite 1, Zeile 42 - Zeile 54 -----	1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/07794

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2349153	A	25-10-2000	KEINE			
US 6099627	A	08-08-2000	JP	11130999 A		18-05-1999
EP 0049785	A	21-04-1982	DE	3037989 A1		13-05-1982
			DE	3168166 D1		21-02-1985
			EP	0049785 A2		21-04-1982
			JP	57092056 A		08-06-1982
EP 0712912	A	22-05-1996	JP	8209048 A		13-08-1996
			DE	69527336 D1		14-08-2002
			EP	0712912 A2		22-05-1996
			US	5658376 A		19-08-1997
EP 0716072	A	12-06-1996	DE	4443664 A1		13-06-1996
			DE	59501215 D1		12-02-1998
			EP	0716072 A1		12-06-1996